

M. Tuner

Frankfurt ^{am} 1976

ISOMERISIERUNG DER n-BUTENE

KINETIK UND MECHANISMUS DER HOMOGENEN KATALYSE

DURCH TRIS-(TRIPHENYLPHOSPHIN-)-RHODIUM(I)-CHLORID

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim

Fachbereich Chemie der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

MIROSLAVA TUNER

aus Bor



Mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie zum Druck gekürzt.
Ein Exemplar der ungekürzten Arbeit liegt in der Sencken-
bergischen Bibliothek der Universität vor.

Dekan: Prof. Dr. Heydtmann

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Kelm

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-D. Brauer

Tag der mündlichen Prüfung: 3.3.1976



Einleitung

Wegen seiner guten Eigenschaften als Hydrierungskatalysator für Kohlenstoff-Doppelbindungen wurde der von Wilkinson et al. synthetisierte Komplex $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [1] vielseitig untersucht und angewandt [2,3,4]. Vereinzelt wurde beobachtet, daß während der Hydrierung auch eine Isomerisierung der eingesetzten Olefine stattfand [5,6]. Unter Ausschluß von Wasserstoff gilt jedoch der Wilkinsonsche Komplex als inaktiv [1] oder nur sehr schlechter [7] Isomerisierungskatalysator. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Eigenschaften von $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ als Isomerisierungskatalysator. Aus der Kinetik der Isomerisierung der n-Butene werden Rückschlüsse gezogen sowohl über die Wechselwirkungen zwischen Rh(I)-Phosphin Komplexen und den potenziellen Olefinliganden als auch über die Isomerisierung der Olefine in der Ligandensphäre des Katalysators.

Experimentelles

Ausgehend von einem reinen n-Butenisomer wurde die zeitabhängige Verteilung der drei n-Butene (1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten) bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mit einem 60 MHz Protonenresonanzspektrometer verfolgt. Die Reaktionslösungen wurden nach mehrmaligem Entgasen der einzelnen Reaktionspartner (n-Buten, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, CH_2Cl_2 als Lösungsmittel) bei 10^{-4} Torr direkt in den NMR-Röhrchen hergestellt und diese dann abgeschmolzen. Zur quantitativen Trennung der drei Butenisomere anhand der recht komplizierten ^1H -Spektren wurde ein spezielles Auswerteverfahren entwickelt.

Ergebnisse

Bei Variation der Molenbrüche des Katalysators, des Lösungsmittels



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0036

und des n-Butenisomers wurde die Kinetik der Isomerisierung bis zum thermodynamischen Gleichgewicht (ca. 3% 1-Buten, 26% cis-2-Buten, 71% trans-2-Buten bei den Meßtemperaturen von 47,0 und 32,0°C) verfolgt. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Isomerisierung aller drei n-Butene durch $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ beginnt mit einer ausgeprägten Induktionsperiode (Abb. 1a-d).
2. Zusätze von Triphenylphosphin erhöhen sehr stark die Isomerisierungsdauer und senken bei der Isomerisierung von 1-Buten das Verhältnis des zu Reaktionsbeginn entstehenden cis- und trans-2-Butens.
3. Für den Fall der Ausgangsverbindungen 1-Buten und cis-2-Buten werden die gegenüber dem thermodynamisch stabilsten Isomer trans-2-Buten instabileren Isomere cis-2-Buten bzw. 1-Buten zwischenzeitlich stark angereichert.
4. Bei Variation der Butenkonzentration nimmt die Zeitdauer, die benötigt wird, um einen bestimmten Isomerisierungsgrad zu erreichen, mit steigender Butenkonzentration zunächst stark ab, durchläuft dann ein Minimum und nimmt für große Molverhältnisse 1-Buten/ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ langsam wieder zu (Abb. 2).
5. Zwischen dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 und den Butenen findet kein Protonentransfer statt. Stabile Rhodium-Hydrido-Komplexe konnten NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.
6. Spuren paramagnetischer Rh(II)-Komplexe haben keinen Einfluß auf die Isomerisierungskinetik.
7. Zutritt von Luft (O_2 und H_2O) erhöht die Isomerisierungsgeschwindigkeit. Dabei werden intermediär paramagnetische Verbindungen gebildet und am Ende der Reaktion Nebenprodukte beobachtet.

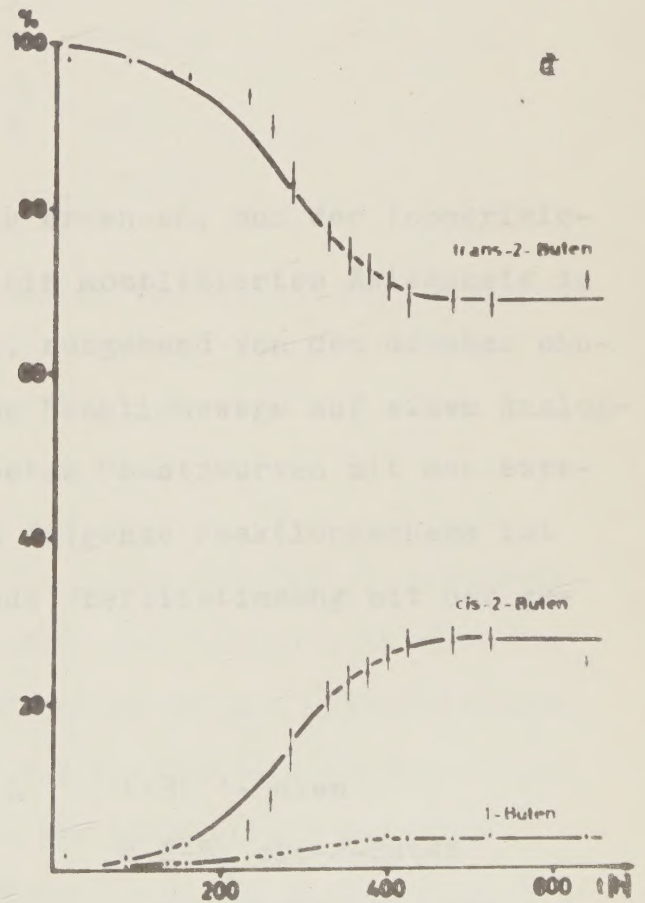
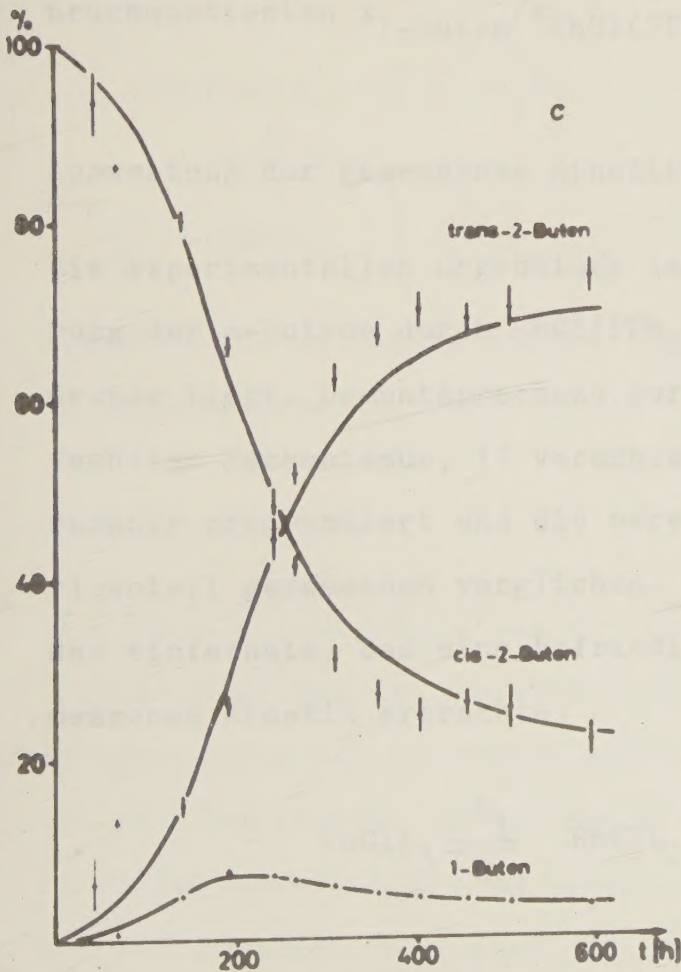
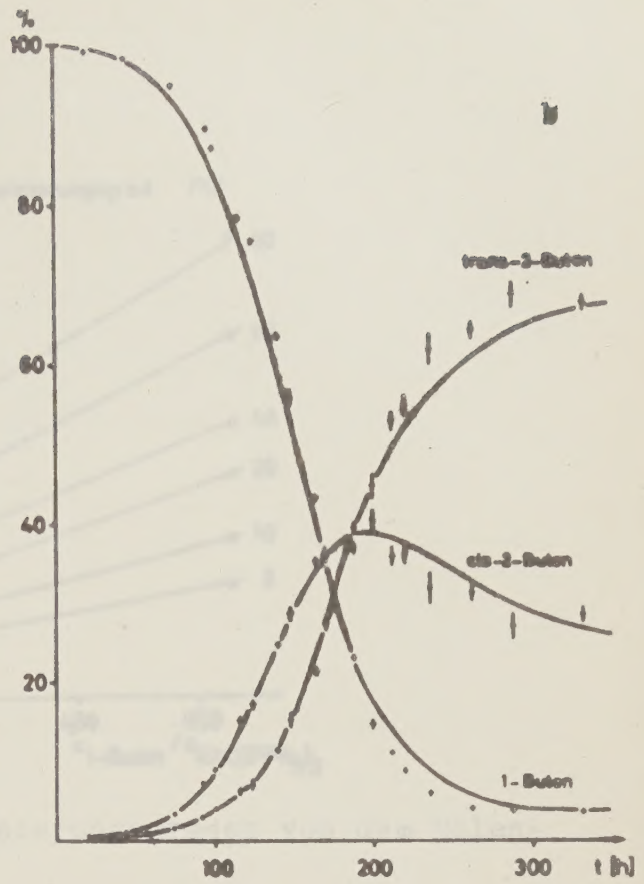
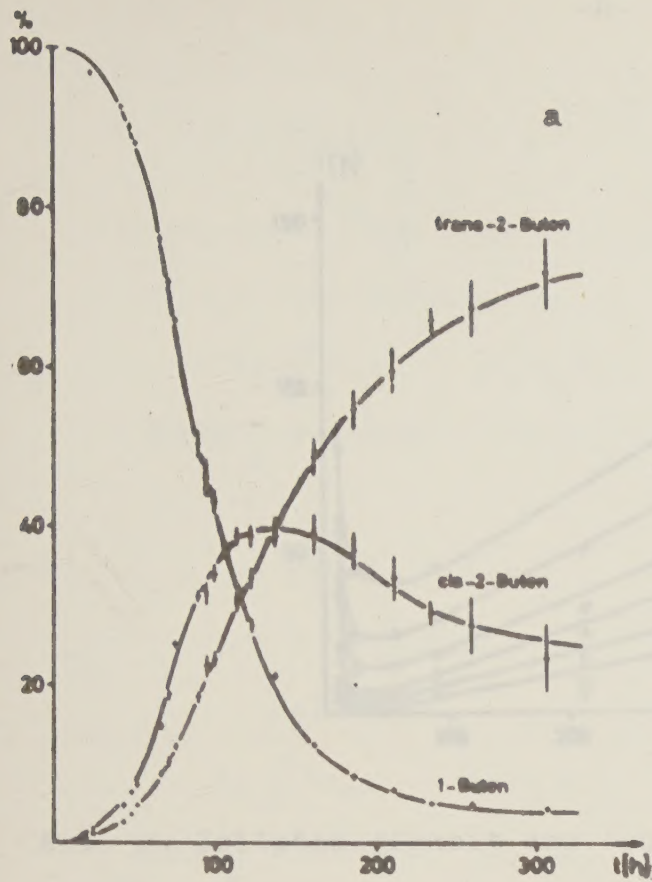


Abb. 1. Optimale Simulation (-) und experimentelle Kinetik (+) der Isomerisierung von a) 1-Buten, b) 1-Buten + PPh_3 , c) cis-2-Buten, d) trans-2-Buten durch $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ bei $47,0^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 .

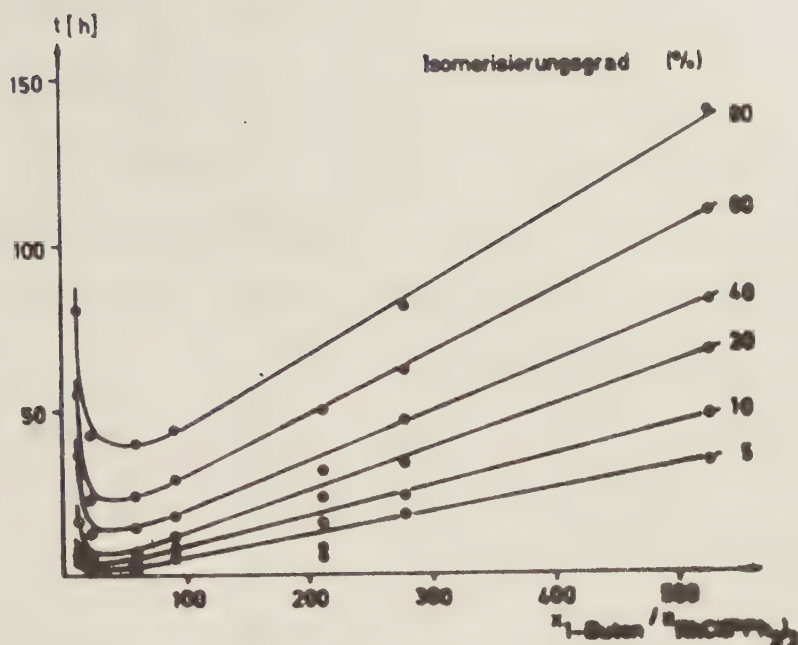
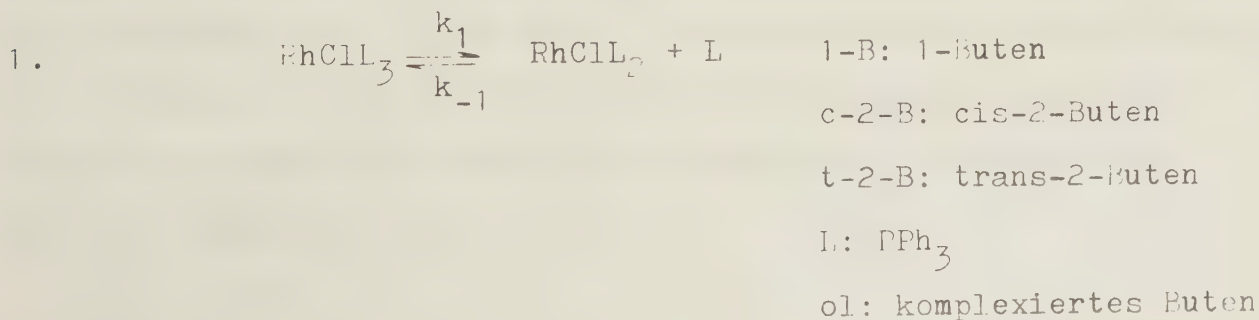
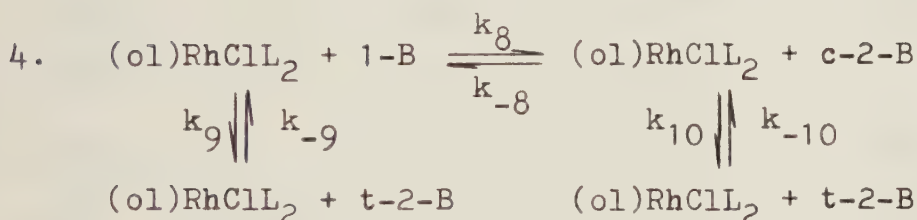
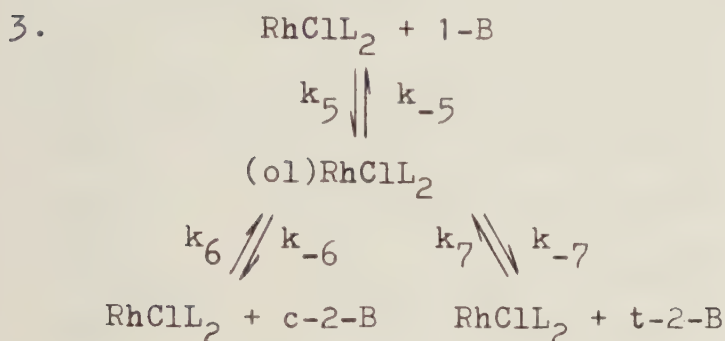
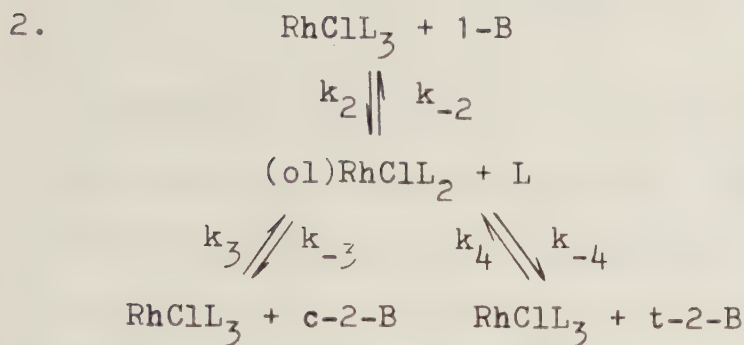


Abb. 2. Zeitabhängigkeit des Isomerisierungsgrades von dem Molenbruchquotienten $x_{1\text{-Buten}}/x_{\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3}$.

Auswertung der gemessenen Kinetik

Die experimentellen Ergebnisse lassen erkennen, daß der Isomerisierung der n-Butene durch $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ein kompliziertes Zeitgesetz zu Grunde liegt. Dementsprechend wurden, ausgehend von dem denkbar einfachsten Mechanismus, 15 verschiedene Reaktionswege auf einem Analogrechner programmiert und die berechneten Umsatzkurven mit den experimentell gemessenen verglichen. Das folgende Reaktionsschema ist das einfachste, das eine befriedigende Übereinstimmung mit der gemessenen Kinetik erbrachte.





Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für dieses Reaktionsschema sind in Tabelle 1 angegeben.

Diskussion

Die für die Isomerisierung der n-Butene durch $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsgleichungen 1-4 lassen sich nach der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten derart klassifizieren, daß die Reaktionen 1-3 vor allem für die beobachtete Induktionsperiode verantwortlich sind während der der katalytisch aktivste Komplex gebildet wird über den nach Reaktion 4 die nachfolgend schnelle Isomerisierung abläuft.

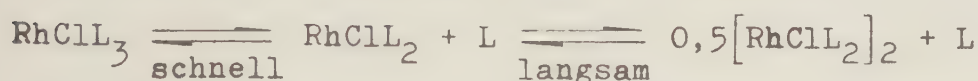
Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten k_i (in sec^{-1})^a der durch $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ katalysierten Isomerisierung der n-Butene nach Reaktionsschema
Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Temperaturen: 47,0°C und 32,0°C

k_i	47,0°C	32,0°C
k_1	$(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-8}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
k_{-1}	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
k_2	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$
k_{-2}	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$
k_3	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(9,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$
k_{-3}	$(4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$
k_4	$(6,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$
k_{-4}	$(7,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-10}$	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$
k_5	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
k_{-5}	$< 1,5 \cdot 10^{-11}$	$< 1,1 \cdot 10^{-11}$
k_6	$(7,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-8}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
k_{-6}	$< 1,5 \cdot 10^{-11}$	$< 1,1 \cdot 10^{-11}$
k_7	$(6,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-9}$	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$
k_{-7}	$< 1,5 \cdot 10^{-11}$	$< 1,1 \cdot 10^{-11}$
k_8	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
k_{-8}	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
k_9	$(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
k_{-9}	$(7,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-8}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$
k_{10}	$(4,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(8,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$
k_{-10}	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$

^a die Geschwindigkeitskonstanten sind in sec^{-1} angegeben, da die Konzentrationen in Molenbrüchen eingesetzt wurden.

Im einzelnen beschreibt Reaktion 1 die Dissoziation eines Phosphinliganden des Wilkinson'schen Komplexes. Die aus der Simulation erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten legen dabei jedoch den Schluß nahe [8], daß nicht der bekannte schnelle intermolekulare oder damit gekoppelte intramolekulare Ligandenaustauschprozeß [9], sondern die langsame Bildung des Komplexes $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ von Bedeutung ist und eine merkliche Konzentration des Spezies $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ nicht aufgebaut wird.



Reaktion 2, als ein Ligandenaustauschprozeß Triphenylphosphin-Olefin formuliert, ist die langsamste aller vier Reaktionen. Ihre Geschwindigkeitskonstanten liegen bei der Simulation gerade noch oberhalb der Nachweisgrenze und sind deshalb sicher mit größeren Fehlern behaftet.

Nach Reaktion 3 wird vor allem der Katalysator $(\text{ol})\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ gebildet. Aufgrund der geringen Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion (in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß dreifach koordinierte Rh(I)-Verbindungen nicht stabil sind) trägt diese Reaktion kaum direkt zur Isomerisierung bei.

Analog zu dem bereits bekannten Verhalten von Äthylen in $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ [1] beschreibt Reaktion 4 einen intermolekularen Olefin-Olefin Austauschprozeß des Komplexes $(\text{ol})\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$. Im Verlauf dieser Reaktion, die wahrscheinlich über eine fünffach koordinierte Zwischenstufe $(\text{ol})_2\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ abläuft, wird vor allem das in die Reaktion eingesetzte Butenisomer isomerisiert.

Die vier formalen Gleichungen des Reaktionsschemas lassen jedoch keine detaillierten Aussagen über die einzelnen Elementarprozesse des gesamten Isomerisierungsablaufs zu. So läßt sich aus dem Reakti-

onsschema nicht direkt ablesen nach welchem Mechanismus [10] die Isomerisierung der n-Butene nach der Koordinierung in der Ligandensphäre abläuft. Die Tatsache, daß weder ein stabiler Rhodiumhydridkomplex in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte, noch dieser als Zwischenprodukt oder aktivierter Komplex durch Reaktion mit dem Lösungsmittel gebildet wird, läßt es als nicht sehr wahrscheinlich erscheinen, daß größere Mengen der Butene nach einem Hydrido- π -Olefin Mechanismus isomerisiert werden. Jedoch bleibt noch die Möglichkeit offen, daß durch ortho-Metallierung [11] ein Rh-H Komplex gebildet wird, der Ausgangspunkt für eine geringfügige Isomerisierung nach diesem Mechanismus wäre. Die hohe Stereospezifität bei der Bildung der 2-Butene aus 1-Buten ($[cis]/[trans-2-Buten] \approx 4$ zu Reaktionsbeginn) spricht dafür, daß die Isomerisierung nach einem π -Allylmechanismus abläuft [12].

Literaturverzeichnis

1. J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson: J. Chem. Soc. A 1966, 1711
2. F.H. Jardine, J.A. Osborn, G. Wilkinson: J. Chem. Soc. A 1967, 1574
3. J.P. Candlin, A.R. Oldham: Disc. Faraday Soc. 46, 60 (1968)
4. H.W. Thompson, E. McPherson: J. Amer. Chem. Soc. 96, 6232 (1974)
5. G.C. Bond, R.A. Hillyard: Disc. Faraday Soc. 46, 20 (1968)
6. J.F. Biellman, M.J. Jung: J. Amer. Chem. Soc. 90, 1673 (1968)
7. P. Abley, F.J. McQuillin: Disc. Faraday Soc. 46, 31 (1968)
8. H. Arai, J. Halpern: Chem. Commun. 1971, 1571
9. D.R. Eaton, S.R. Suart: J. Amer. Chem. Soc. 90, 4170 (1968)
10. N.R. Davies: Rev. Pure and Appl. Chem. 17, 83 (1967)
11. R.A. Schunn: Inorg. Chem. 9, 2567 (1970)
12. H. Pines, L.A. Schaap: Adv. Catalysis 12, 117 (1960)

LEBENS LAUF

Miroslava Tuner

geboren	21.8.1945 in Bor/Jugoslawien
Eltern	Magister der Pharmazie Antonije Tuner Ana Tuner, geb. Baur
Schul Ausbildung	Grundschule Sv. Sava, Belgrad 1952-1960 Gymnasium Poljane, Ljubljana 1960-1964 Abitur Juni 1964
Studium	Studium der Chemie Beginn W.S. 1965/66 an der Univ. Belgrad Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie Belgrad unter der Leitung von Herrn Professor D. Jeremić über das Thema " Proto- nenresonanzmessungen zur Konformationsana- lyse des cis-4-Methylcyclohexanols" Diplomprüfung April 1971 Beginn der vorliegenden Doktorarbeit im April 1972 unter der Leitung von Herrn Professor H. Kelm im Institut für Physika- lische Chemie der Universität Frankfurt.

